(51) Internationale Patentklassifikation 7:

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/15687

C08G 59/62, 59/68, 18/32, 18/18

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

23. März 2000 (23.03.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/06520

A1

(22) Internationales Anmeldedatum: 4. September 1999 (04.09.99)

(30) Prioritätsdaten:

1866/98 2136/98 14. September 1998 (14.09.98) CH

22. Oktober 1998 (22.10.98) CH

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WIESENDANGER, Rolf [CH/CH]; Rheintalweg 69, CH-4125 Riehen (CH). FIS-CHER, Walter [CH/CII]; Vogesenstrasse 77, CH-4153 Reinach (CH). DOBINSON, Bryan [GB/GB]; Heathside, 9 Stonebridge Fields, Shalford, Guildford, Surrey GU4 8EE
- (74) Gemeinsamer Vertreter: CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.; Patentabteilung, Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).

(81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: ACCELERATORS FOR HARDENABLE SYSTEMS

(54) Bezeichnung: BESCHLEUNIGER FÜR HÄRTBARE SYSTEME

(57) Abstract

The invention relates to compounds which act as accelerators for hardenable epoxy and polyurethane systems. The inventive compounds are produced by means of a transamination reaction by reacting (a) a substituted phenolic compound (Mannich base) which has at least one substituent of formula (A) R₁(R₂)N-CH(R₃)-, wherein R₁ and R₂, independently of each other, mean a linear or branched C₁₋₄ alkyl and R₃ means hydrogen, methyl, ethyl or phenyl with (b) a compound of formula (B) R₄(R₅)N-C_nH_{2n}-(NH-C_nH_{2n})_q-NH₂, wherein R₄ and R₅, independently of each other, mean C₁-C₆-alkyl or together form a radical of formula -(CH₂)₅- or-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂, n being a whole number from 2 to 5 and q being zero, 1, 2, or 3. The resulting compound or the compounds in the resulting mixture have at least one substituent of formula $(R_4)(R_5)N-C_0H_{2n}-(NH-C_0H_{2n})q-NH-CH(R_3)$ per molecule on average. The invention also relates to the use of the inventive compounds as accelerators in hardenable systems, preferably in hardenable epoxy and polyurethane systems.

(57) Zusammenfassung

Als Beschleuniger wirkende Verbindungen für härtbare Epoxy- und Polyurethan-Systeme, wobei diese Verbindungen mittels einer Transaminierungsreaktion durch Umsetzung (a) einer substituierten phenolischen Verbindung (Mannichbase), welche mindestens einen Substituenten der Formel R₁(R₂)N-CH(R₃)- (A) aufweist, worin R₁ und R₂ unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes C₁₋₄Alkyl und R₃ Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl bedeuten, mit (b) einer Verbindung der Formel R₄(R₅)N-C_nH_{2n}-(NH-C_nH_{2n})_q-NH₂ (B), worin R4 und R5 unabhängig voneinander C1-C6-Alkyl bedeuten oder gemeinsam einen Rest der Formel -(CH2)5- oder -(CH2)2-O-(CH2)2bilden, n eine ganze Zahl von 2 bis 5 und q Null, 1, 2 oder 3 bedeuten, hergestellt wurden, und die erhaltene Verbindung bzw. die im erhaltenen Gemisch vorliegenden Verbindungen pro Molekül durchschnittlich mindestens einen Substituenten der Formel (R₄)(R₅)N-C_nH_{2n}-(NH-C_nH_{2n})_q-NH-CH(R₃)- aufweisen sowie die Verwendung dieser Verbindungen als Beschleuniger in härtbaren Systemen, vorzugsweise in härtbaren Epoxy- und Polyurethan-Systemen.

LEDIGLICII ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Amenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland -
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnicn-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
вв	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN:	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarion	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
ВJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	[srae]	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italico	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Јарап	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korca	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānica		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dånemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Beschleuniger für härtbare Systeme

Die vorliegende Erfindung betrifft als Beschleuniger für härtbare Epoxy- und Polyurethan-Systeme wirksame Verbindungen. Insbesondere betrifft die Erfindung neue Verbindungen, welche als Umsetzungsprodukte von im weiteren beschriebenen Mannichbasen mit ausgewählten Aminen mittels Transaminierung erhalten werden und als Beschleuniger in härtbaren Epoxy- und Polyurethan-Systemen einsetzbar sind.

Zahlreiche härtbare Epoxy-Systeme sind bekannt. Für gewisse Anwendungen besitzen diese Systeme allerdings den Nachteil, dass sie bei verhältnismässig tiefen Temperaturen, das heisst bei 5°C oder tiefer, zu langsam aushärten. Bei gleichzeitiger relativ hoher Luftfeuchtigkeit hat dies beispielsweise zur Folge haben, dass Anstriche bzw. Filme ungenügender Qualität, beispielsweise hinsichtlich der Flexibilität, des Geruchs, des Glanzes oder der Klebrigkeit, erhalten werden. Es wurde nun gefunden, dass die im weiteren beschriebenen erfindungsgemässen neuen Verbindungen ausgezeichnet als Beschleuniger in härtbaren Epoxy- und Polyurethan-Systemen einsetzbar sind, wobei die Härtungsgeschwindigkeit der genannten Systeme bei niedrigen Temperaturen von bis zu -5°C derart erhöht wird, dass der beschriebene nachteilige Einfluss hoher Luftfeuchtigkeit weitgehend oder gänzlich überwunden wird. Die erfindungsgemässen Verbindungen besitzen zusätzlich den Vorteil, dass sie niedermolekular sind und eine vergleichsweise niedrige Viskosität aufweisen. Sie sind deshalb gut mit den Verbindungen der härtbaren Systeme mischbar und beeinflussen die Eigenschaften der ausgehärteten Systeme positiv. Zudem werden die erfindungsgemässen Beschleuniger in den ausgehärteten Systemen chemisch gebunden, d.h. dass diese erfindungsgemässen Verbindungen in wesentlich höheren Konzentrationen eingesetzt werden können. Dies ist fundamental wichtig bei tiefen Temperaturen (<5°C) und derzeit mit bekannten Beschleunigern nicht erreichbar. Letztere werden nicht mitvernetzt und machen das Netzwerk bei höheren Konzentrationen unbrauchbar.

Die vorliegende Erfindung ist in den Patentansprüchen definiert. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung als Beschleuniger wirkende Verbindungen für härtbare Epoxy- und Polyurethan-Systeme, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass diese Verbindungen mittels einer Transaminierungsreaktion durch Umsetzung



(a) einer substituierten phenolischen Verbindung (Mannichbase), welche mindestens einen Substituenten der Formel

$$R_1(R_2)N-CH(R_3)-$$
 (A)

aufweist, worin R₁ und R₂ unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes C₁.C₄-Alkyl und R₃ Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl bedeuten, mit

(b) einer Verbindung der Formel

$$R_4(R_5)N-C_nH_{2n}-(NH-C_nH_{2n})_q-NH_2$$
 (B),

worin R_4 und R_5 unabhängig voneinander C_{1-6} Alkyl bedeuten oder gemeinsamen eine Rest der Formel $-(CH_2)_5$ — oder $-(CH_2)_2$ -O- $(CH_2)_2$ — bilden, n eine ganze Zahl von 2 bis 5 und q Null, 1, 2 oder 3 bedeuten,

hergestellt werden, und die erhaltene Verbindung bzw. die im erhaltenen Gemisch vorliegenden Verbindungen pro Molekül durchschnittlich mindestens einen Substituenten der Formel

$$(R_4)(R_5)N-C_nH_{2n}-(NH-C_nH_{2n})_q-NH-CH(R_3)-$$

aufweisen, worin die Substituenten R₃, R₄, R₅, n und q die oben angegebenen Bedeutung haben.

Die vorliegende Erfindung betrifft im weiteren ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen als Beschleuniger wirkenden Verbindungen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man mittels einer Transaminierungsreaktion (a) eine substituierte phenolische Verbindung (Mannichbase), welche mindestens einen Substituenten der Formel

$$R_1(R_2)N-CH(R_3)-$$
 (A)

aufweist, mit (b) einer Verbindung der Formel

$$R_4(R_5)N-C_nH_{2n}-(NH-C_nH_{2n})_q-NH_2$$
 (B),

٩,

worin R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, n und q die oben angegebenen Bedeutungen haben, umsetzt, so dass die erhaltene Verbindung bzw. die im erhaltenen Gemisch vorliegenden Verbindungen pro Molekül durchschnittlich mindestens einen Substituenten der Formel

$$(R_4)(R_5)N-C_nH_{2n}-(NH-C_nH_{2n})_q-NH-CH(R_3)-$$

worin die Substituenten R₃, R₄, R₅, n und q die oben angegebenen Bedeutung haben, aufweist bzw. aufweisen.

Die vorliegende Erfindung betrifft im weiteren die Verwendung der erfindungsgemässen Verbindungen als Beschleuniger in härtbaren Systemen, insbesondere in härtbaren Epoxyund Polyurethan-Systemen.

Die vorliegende Erfindung betrifft im weiteren härtbare Systeme, insbesondere härtbare Epoxy- und Polyurethan-Systeme, welche eine erfindungsgemässe Verbindung oder ein Gemisch solcher Verbindungen enthalten, sowie die daraus hergestellten ausgehärteten Produkte.

Die substituierten phenolischen Verbindungen (Mannichbasen) sind vorzugsweise mit niedermolekularem Di-alkylaminomethyl substituierte Phenole, ortho-, meta- und para-Kresole, die isomeren Xylenole, para-tert.-Butylphenol, para-Nonylphenol, α-Naphthol, β-Naphthol, Diphenole oder Polyphenole, vorzugsweise Resorcin, Hydrochinon, 4,4'-Dioxydiphenyl, 4,4'-Dioxydiphenylether, 4,4'-Dioxydiphenylsulfon, 4,4'-Dioxydiphenylmethan, Bisphenol A, sowie die als Novolake bezeichneten Kondensationsprodukte aus Phenol und Formaldehyd. Bevorzugt sind durch Di-C₁-C₄-alkylaminomethyl substituierte Phenole und Kresole, insbesondere substituiertes Phenol.

R₁ und R₂ bedeuten unabhängig voneinander vorzugsweise Methyl oder Ethyl, vorzugsweise bedeuten R₁ und R₂ Methyl. R₃ bedeutet vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, vorzugsweise Wasserstoff.

Der Substituent (A) bedeutet vorzugsweise Di-C₁-C₄-alkylaminomethyl, insbesondere Dimethylaminomethyl, Ethylmethylaminomethyl und Diethylaminomethyl, insbesondere Dimethylaminomethyl. Ausschlaggebend ist, dass das in der Transaminierungsreaktion

ď



freigesetzte niedermolekulare Dialkylamin ohne weiteres auf Grund des niedrigen Siedepunktes aus dem Reaktionsgemische entfernt werden kann.

Die substituierten phenolischen Verbindungen sind sogenannte Mannichbasen. Sie werden in an sich bekannter Weise durch Umsetzung der phenolischen Verbindung mit Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd oder Benzaldehyd und dem entsprechenden Amin erhalten.

Bevorzugt verwendete Mannichbasen sind substituierte Phenole der Formeln (I), (IIa), (IIb) und (III), wobei Verbindungen der Formeln (IIa) und (III) bevorzugt sind. In der Praxis kann auch ein Gemisch dieser Verbindungen verwendet werden. Die Reste R₁ und R₂ haben die in Formel (A) genannte Bedeutung.

Die weiter oben genannten substituierten phenolischen Verbindungen werden in analoger Weise wie die als Beispiel angegebenen Phenole der Formeln (I), (IIa), (IIb) und (III) hergeleitet.

Erfindungsgemäss werden die oben beschriebenen Mannichbasen mittels einer Transaminierungsreaktion mit Verbindungen der Formel (B)

$$R_4(R_5)N-C_nH_{2n}-(NH-C_nH_{2n})_q-NH_2$$
 (B),

umgesetzt. Vorzugsweise bedeuten darin R_4 und R_5 unabhängig voneinander $C_{1 - 4}$ Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl. Vorzugsweise bedeuten R_4 und R_5 Methyl. n bedeutet vorzugsweise 2, 3 oder 4, vorzugsweise 3. q bedeutet vorzugsweise Null oder 1, vorzugsweise Null.

Gemäss den bevorzugten Bedeutungen werden auch die entsprechenden Umsetzungsprodukte in der Transaminierungsreaktion erhalten.



Setzt man beispielsweise die Verbindung der Formel (III) mit Dimethylaminopropylamin um, so ergibt sich das folgende Reaktionsschema 1, worin Dimethylaminopropylamin mit H₂NR und die Abgangsgruppe Dimethylamin mit DMA bezeichnet sind.

Schema 1

Mittels Transaminierung kann wahlweise nur ein Dimethylaminomethyl-Substituent oder nur zwei der allenfalls vorhandenen drei Substituenten zur Reaktion gebracht werden, wobei die nicht-umgesetzten Dimethylaminomethyl-Substituenten unverändert am phenolischen Kern verbleiben. Im obigen Schema 1 (untere Reihe) ist auch gezeigt, dass bei fortschreitender Reaktion Dimerisierung und weitere Umsetzung zu linearen und verzweigten oligomeren Formen stattfindet. Die generelle Darstellung der dabei entstehenden oligomeren Formen ist in Schema 2 dargestellt.

Schema 2

In der obigen Verbindung der Formel (IV) entspricht $-(CH_2)_S$ - dem Rest $-C_nH_{2n}$ -, wie dieser in der Verbindung der Formel B angegeben ist.

 R_6 kann Wasserstoff, einen Rest –(CH_2)_S– $N(R_4$) R_5 oder einen oligomeren Rest bedeuten, wie dies aus Schema 1 und Schema 2 ersichtlich ist.

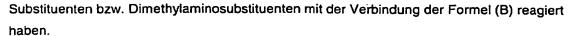
Bei der Umsetzung der Mannichbasen der Formeln (I), (IIa) und (III) mit Dimethylaminopropylamin beispielsweise entstehen u.a. je nach Ausgangsprodukt die folgenden monomeren Verbindungen der Formeln (V), (VI), (VII), (VIII), (IX) und (X):

Die Verbindungen der Formeln (V), (VI), (VII), (VIII), (IX) und (X) sind neu und Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Ausgehend von Verbindungen der Formel (IIb) werden unter den vorliegenden Transaminierungsbedingungen die entsprechenden 2,4-substituierten Produkte gebildet.

Vorzugsweise wird die Transaminierungsreaktion mit einer Verbindung der Formeln (IIa), (IIb) oder (III) oder einem Gemisch dieser Verbindungen mit einer Verbindung der Formel (B), vorzugsweise mit Dimethylaminopropylamin, durchgeführt. Dabei erhält man je nach eingesetztem Ausgangsprodukt ein entsprechendes Gemisch der Verbindungen der Formeln (V) bis (X) sowie entsprechende oligomere Verbindungen, wie dies oben dargelegt ist. Erfindungsgemäss wird soweit transaminiert, bis durchschnittlich pro Molekül der Mannichbase mindesten ein Substituent mit der Verbindung der Formel (B) reagiert hat, so dass sich möglichst wenig oligomere Verbindungen bilden. Vorzugsweise wird die Transaminierungsreaktion soweit durchgeführt, bis mindestens 10% und höchstens 100%, vorzugsweise mindestens 20% und höchstens 80%, vorzugsweise 50% bis 80% der vorhandenen Di-C₁-C₄-alkylaminosubstituenten mit der Verbindung der Formel (B) reagiert haben. Den Umsetzungsgrad misst man beispielsweise durch Messung des von der Mannichbase freigesetzten Amins. In der Regel wird bei einem Umsetzungsgrad im Bereich von 60% bis 75% der Dimethylaminosubstituenten ein optimales Gleichgewicht zwischen monomeren und oligomeren Verbindungen erreicht. Dies zeigt sich auch bei Messung der Viskosität der erreichten Zusammensetzung. Deren Viskosität liegt vorzugsweise im Bereich von 0.1 Pa•s bis 100 Pa•s (25°C), vorzugsweise im Bereich von 1 Pa•s bis 30 Pa•s (25°C). Vorzugsweise liegt die Viskosität bei <10 Pa•s (25°C).

Verwendet man als Ausgangsprodukt die Mannichbase der Formel (I) so wird die Transaminierungsreaktion soweit durchgeführt, bis praktisch alle vorhandenen Dialkylamino-

E,



Die Reaktanden werden im Reaktor vorzugsweise in Abwesenheit von Lösemitteln vereinigt und auf 50 bis 150 °C, vorzugsweise 100 bis 130 °C erwärmt. Die Reaktion wird überwacht durch die Bestimmung der abgespaltenen Dialkylaminverbindung. Die Reaktion wird bei Erniedrigung der Temperatur auf etwa Raumtemperatur beim gewünschten (Teil)umsatz gestoppt. Das so erhaltene Produktgemisch erweist sich als lagerstabil. Allenfalls kann nicht umgesetztes Eduktamin (Formel B) destillativ entfernt werden.

Erfindungsgemäss werden die erfindungsgemäss als Beschleuniger wirkenden Verbindungen in härtbaren Systemen, insbesondere in härtbaren Epoxy- und Polyurethan-Systemen eingesetzt. Prinzipiell können die erfindungsgemässen Verbindungen in den härtbaren Systemen als Härter (anstelle des üblicherweise verwendeten Härters) eingesetzt werden. Es ist jedoch von Vorteil, in den an sich bekannten Systemen ein Gemisch des üblicherweise eingesetzten Härters und des erfindungsgemässen Beschleunigers einzusetzen, wobei vorzugsweise von 0.5% bis 20%, vorzugsweise von 1% bis 10% und insbesondere etwa 5% des erfindungsgemässen Beschleunigers (bezogen auf das Gesamtgewicht des üblicherweise eingesetzten Härters und des erfindungsgemässen Beschleunigers) eingesetzt werden.

Als Epoxidharze, die in den härtbaren Gemischen eingesetzt werden können, eignen sich die in der Epoxidharztechnik üblichen Epoxidharze. Beispiele für Epoxidharze sind:

I) Polyglycidyl- und Poly-(β-methylglycidyl)ester, erhältlich durch Umsetzung einer Verbindung mit mindestens zwei Carboxylgruppen im Molekül und Epichlorhydrin bzw. β-Methylepichlorhydrin. Als Verbindung mit mindestens zwei Carboxylgruppen im Molekül können aliphatische Polycarbonsäuren verwendet werden. Beispiele für solche Polycarbonsäuren sind Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Sebacinsäure, Korksäure, Azelainsäure oder dimerisierte bzw. trimerisierte Linolsäure. Im weiteren können cycloaliphatische Polycarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Tetrahydrophthalsäure, 4-Methyltetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure oder 4-Methylhexahydrophthalsäure. Weiterhin können aromatische Polycarbonsäuren Verwendung finden, wie beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure. Bevorzugt sind Umsetzungsprodukte von Säuren mit zwei Carboxylgruppen im Molekül mit Epichlorhydrin und/oder β-Methylepichlorhydrin.

- Polyglycidyl- oder Poly-(ß-methylglycidyl)ether, erhältlich durch Umsetzung einer H) Verbindung mit mindestens zwei freien alkoholischen Hydroxygruppen und/oder phenolischen Hydroxygruppen unter alkalischen Bedingungen, oder in Anwesenheit eines sauren Katalysators und anschliessende Alkalibehandlung. Die Glycidylether dieses Typs leiten sich beispielsweise von acyclischen Alkoholen ab, wie von Ethylenglykol, Diethvlenglykol und höheren Poly-(oxyethylen)glykolen, Propan-1,2-diol oder Poly-(oxvoropylen)glykolen, Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Poly-(oxytetramethylen)glykolen, Pentan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,4,6-triol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit, sowie von Polyepichlorhydrinen. Sie leiten sich aber auch beispielsweise von cycloaliphatischen Alkoholen, wie 1,4-Cyclohexandimethanol, Bis-(4hydroxycyclohexyl)methan oder 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)propan ab, oder sie besitzen aromatische Kerne, wie N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)anilin oder p,p'-Bis-(2hydroxyethylamino)diphenylmethan. Die Glycidylether können sich auch von einkernigen Phenolen ableiten, wie beispielsweise von Resorcin oder Hydrochinon, oder sie basieren auf mehrkernigen Phenolen, wie beispielsweise Bis-(4-hydroxyphenyl)methan, 4,4'-Dihydroxybiphenyl, Bis-(4-hydroxyphenyl)sulfon, 1,1,2,2-Tetrakis(4-hydroxyphenyl)ethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)propan sowie von Novolaken, erhältlich durch Kondensation von Aldehyden, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Chloral oder Furfuraldehyd, mit Phenolen, wie Phenol, oder mit Phenolen, die im Kern mit Chloratomen oder C₁-C₅-Alkylgruppen substituiert sind, wie beispielsweise 4-Chlorphenol, 2-Methylphenol, oder 4-tert.-Butylphenol oder durch Kondensation mit Bisphenolen, wie solche der oben genannten Art. Bevorzugt sind Umsetzungsprodukte von Verbindungen mit zwei freien alkoholischen Hydroxygruppen und/oder phenolischen Hydroxygruppen mit Epichlorhydrin und/oder B-Methylepichlorhydrin.
- III) Poly-(N-glycidyl)verbindungen, erhältlich durch Dehydrochlorierung der Reaktionsprodukte von Epichlorhydrin mit Aminen, die mindestens zwel Aminwasserstoffatome enthalten. Bei diesen Aminen handelt es sich zum Beispiel um Anilin, n-Butylamin, Bis(4-aminophenyl)methan, m-Xylylendiamin oder Bis-(4-methylaminophenyl)methan. Zu den Poly-(N-glycidyl)verbindungen zählen aber auch Triglycidylisocyanurat, N,N'-Diglycidylderivate von Cycloalkylenharnstoffe, wie Ethylenharnstoff oder 1,3-Propylenhamstoff, und Diglycidylderivate von Hydantoinen, wie von 5,5-Dimethylhydantoin. Bevorzugt sind Umsetzungsprodukte von Aminen, die zwei



reaktive Aminwasserstoffatome enthalten mit Epichlorhydrin und/oder β-Methylepichlorhydrin.

- IV) Poly-(S-glycidyl)verbindungen, beispielsweise Di-S-glycidylderivate, die sich von Dithiolen, wie beispielsweise Ethan-1,2-dithiol oder Bis-(4-mercaptomethylphenyl)ether ableiten.
- V) Cycloaliphatische Epoxidharze, beispielsweise Bis-2,3-epoxycyclopentyl)ether, 2,3-Epoxycyclopentylglycidylether, 1,2-Bis-(2,3-epoxycyclopentyloxy)ethan, oder 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexancarboxylat.

Es lassen sich aber auch Epoxidharze verwenden, bei denen die 1,2-Epoxidgruppen an unterschiedliche Heteroatome bzw. funktionelle Gruppen gebunden sind; zu diesen Verbindungen zählen beispleiswelse das N,N,O-Triglycidylderivat des 4-Aminophenols, der Glycidylether-glycidylester der Salicylsäure, N-Glycidyl-N'-(2-glycidyloxypropyl)-5,5-dimethylhydantoin oder 2-Glycidyloxy-1,3-bis-(5,5-dimethyl-l-glycidylhydantoin-3-yl)propan, wobei jeweils die Verbindungen mit zwei Epoxidgruppen bevorzugt sind.

Bevorzugt verwendet man in den erfindungsgemässen härtbaren Gemischen als Epoxidharz einen flüssigen oder viskosen Polyglycidylether oder -ester.

Bevorzugt sind die genannten aromatischen und/oder aliphatischen Polyglycidylether, welche für die Tieftemperaturhärtung (<5°C) geeignet sind.

Die als Ausgangsmaterial verwendeten Epoxidverbindungen sind an sich bekannt und zum Teil im Handel erhältlich. Es können auch Gemische von Epoxidharzen verwendet werden. Alle üblichen Härter für Epoxide können eingesetzt werden, wie zum Beispiel Amine, Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride oder Phenole. Weiterhin können auch katalytische Härter eingesetzt werden, wie beispielsweise Imidazole. Solche Härter sind zum Beispiel in H.Lee, K. Neville, Handbook of Epoxy Resins, McGraw Hill Book Company, 1967, Seite 10-17 beschrieben. Bevorzugte Härter sind an sich bekannte Polyaminoverbindungen, insbesondere bevorzugt sind aliphatische Polyaminoverbindungen, wie beispielsweise Isophorondiamin oder Diethylentriamin und die an sich bekannten höhermolekularen Polyamine.



Die Menge des eingesetzten Härtungsmittels richtet sich nach der chemischen Natur des Härtungsmittels und nach den gewünschten Eigenschaften der härtbaren Mischung und des gehärteten Produkts. Die maximale Menge kann vom Fachmann insbesondere auf Grund stöchiometrischer Berechnungen leicht ermittelt werden.

Geeignete Polyurethan-Systeme für die Verwendung der erfindungsgemässen Verbindungen sind beispielsweise im Kunststoff Handbuch Nr. 7, "Polyurethane" (Verlag Carl Hanser 1983) beschrieben (Kapitel 2.2, Seiten 12-19). Die dort angegebenen Katalysatoren (Kapitel 3.41., Seite 92ff) können durch die erfindungsgemässen Beschleuniger teilweise oder gänzlich ersetzt werden.

Die Herstellung der Gemische aus Epoxid- oder Polyurethankomponente, Härter sowie erfindungsgemässer Beschleuniger kann in üblicher Weise durch Vermischen der Komponenten durch Handrührung oder mit Hilfe bekannter Mischaggregate, beispielsweise mittels Rührer, Kneter oder Walzen, erfolgen. Je nach Anwendung können den Gemischen die gebräuchlichen Zusätze beigegeben werden, wie beispielsweise Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Verlaufmittel oder Plastifizierungsmittel. Im Handel können die erfindungsgemässen Harze in an sich bekannter Weise als Zweikomponentensysteme angeboten werden.

Beispiel 1

2407 g (26 Equivalente) einer Mischung der Mannichbasen Di-(2,6-dimethylaminomethyl)-phenol und Tris-(2,4,6-dimethylaminomethyl)-phenol im Gewichtsverhältnis von 3:7, sowie 2652 g (26 Mol) Dimethylaminopropylamin werden in einem heizbaren Glaskolben, ausgerüstet mit Rückflusskühler und Rührer, vorgelegt und unter Rühren auf 120°C erhitzt. Das infolge der Transaminierungsreaktion freigesetzte Dimethylamin (Sdp. 9°C) wird laufend durch den Rückflusskühler entfernt, bei –78°C kondensiert und gemessen. Nach etwa 4 Stunden sind 70 Mol% des stöchiometrisch verfügbaren Dimethylamins freigesetzt. Dabei werden 1253 g (12.28 Mol) an Dimethylaminopropylamin eingebaut. Bei diesem Stand wird die Reaktion durch Abkühlen des Reaktionsgemisches unterbrochen. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird nun in eine Destillationsapparatur gegeben (Heizmanteltemperatur: 90°C). Der Kühler wird auf -22°C gekühlt. Die evakuierte Apparatur hat einen Druck von 15-25 mbar. Das Destillat, Dimethylaminopropylamin, ist farblos, transparent und gemäss



HPLC- und NMR-Messungen zu 100% rein. Der gestrippte Rückstand hat eine Viskosität von 2000 mPa•s bei 25°C und enthält 0.3% Dimethylaminopropylamin.

Beispiel 2

Der in Beispiel 1 hergestellte Beschleuniger wird gemäss Tabelle 1 verwendet. Gleichfalls in Tabelle 1 angegeben sind die Resultate, welche mit einem Beschleuniger gemäss dem Stand der Technik erhalten wurde.

Tabelle 1

	Stand der Technik Gewichtsteile	Erfindunggemäss Gewichtsteile
Bis-A-diglycidylether-Basis¹)	100	100
IPD/TMD-Basis ²⁾	45	45
Tris-(2,4,6-dimethylaminomethyl)-phenol	1.5	
Verbindung gemäss Beispiel 1		1.5
Eigenschaften nach Härtung bei 5°C: Persozhärte nach 1,2,3,7,14 und 28 Tagen		
1	30 (9) ³⁾	48 (14)
2	80 (25)	125 (39)
3	125 (39)	160 (50)
7	162 (51)	215 (67)
14	201 (63)	275 (86)
28	208 (65)	283 (90)

Note: 1) Basis = Hauptkomponente Epoxidharz und ggf. optional zusätzliche Additive

IPD = Isophorondiamin (Hüls-Chemie AG),

TMD = Trimethyl-hexamethylendiamin (Hüls-Chemie AG),

Beispiel 3

In diesem Belspiel wird der Einbau hoher Mengen an Beschleuniger in die polymere Matrix bei gleichzeitiger Reduktion des aminischen Härters gezeigt. Die entsprechenden Daten sind aus Tabelle 2 ersichtlich.

²⁾ Basis = Formulierter Härter,

³⁾ Werte in () bedeuten Wert in % der erreichbaren Endhärte



Tabelle 2

	Ohne	Mit
	Beschleuniger	Beschleuniger
<u> </u>	Gewichtsteile	Gewichtsteile
Bis-A-diglycidylether-Basis ¹⁾	100	100
Tetraethylen-triamin-Basis ²⁾	70	35
Verbindung gemäss Beispiel 1		20
Viskosität in mPa∙s	4640	6400
Gelierzeit in Minuten	214	12
Staubtrockenzeit in Stunden	10	1
Durchhärtungszeit in Stunden	ca. 20	ca. 4
Eigenschaften nach Härtung bei 5°C:		
Persozhärte nach 1,2,3,7,14 und 28 Tagen		
1	weich ³⁾	131
2	1	170
3	10	210
7	19	248
14	29	258
28	36	260

Note: 1) Basis = Hauptkomponente Epoxidharz und ggf. optional zusätzliche Additive

Beispiel 4

In diesem Beispiel wird die Aktivität in Polyurethansystemen auf der Basis von MDI (technische Qualität an 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan von z.B. BASF, BAYER, DOW) und Polyetherpolyolen gezeigt.

Konzentration der Verbindung aus Beispiel 1	0%	2%	5%
Potlife in Minuten	60-90	5	1-2
Entformzeit in Stunden	16-18	0.5	0.2
Durchhärtung in Stunden	24-48	1-2	0.5

²⁾ Basis = Formulierung

³⁾ weich = mangels Aushärtung kein messbarer Härtegrad

Patentansprüche



 Als Beschleuniger wirkende Verbindungen für härtbare Epoxy- und Polyurethan-Systeme, dadurch gekennzeichnet, dass diese Verbindungen mittels einer Transaminierungsreaktion durch Umsetzung von

- 14 -

(a) einer substituierten phenolischen Verbindung (Mannichbase), welche mindestens einen Substituenten der Formel

$$R_1(R_2)N-CH(R_3)-$$
 (A)

aufweist, worin

 R_1 und R_2 unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes C_1 - C_4 -Alkyl und R_3 Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl bedeuten, mit

(b) einer Verbindung der Formel

$$R_4(R_5)N-C_nH_{2n}-(NH-C_nH_{2n})_q-NH_2$$
 (B),

worin R_4 und R_5 unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl bedeuten oder gemeinsam einen Rest der Formel $-(CH_2)_5$ - oder $-(CH_2)_2$ -O- $(CH_2)_2$ - bilden, n eine ganze Zahl von 2 bis 5 und q Null, 1, 2 oder 3 bedeuten,

hergestellt wurden, und die erhaltene Verbindung bzw. die im erhaltenen Gemisch vorliegenden Verbindungen pro Molekül durchschnittlich mindestens einen Substituenten der Formel

$$(R_4)(R_5)N-C_nH_{2n}-(NH-C_nH_{2n})_q-NH-CH(R_3)-$$

aufweisen, worin die Substituenten R_3 , R_4 , R_5 , n und q die oben angegebenen Bedeutung haben.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Transaminierungsreaktion als Mannichbase ein mit niedermolekularem Dialkylaminomethyl substituiertes Phenol, ortho-, meta- oder para-Kresol, ein isomeres Xylenol, para-tert.-



Butylphenol, para-Nonylphenol, α-Naphthol, β-Naphthol, Diphenol und ein Polyphenol, vorzugsweise Resorcin, Hydrochinon, 4,4'-Dioxydiphenyl, 4,4'-Dioxydiphenylether, 4,4'-Dioxydiphenylsulfon, 4,4'-Dioxydiphenylmethan, Bisphenol A, oder die als Novolake bezeichneten Kondensationsprodukte aus Phenol und Formaldehyd eingesetzt wurden.

- 3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der Transaminierungsreaktion als Mannichbase ein substituiertes Phenol oder ein Kresol, vorzugsweise ein substituiertes Phenol verwendet wird.
- 4. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R₁ und R₂ unabhängig voneinander Methyl oder Ethyl, vorzugsweise Methyl und R₃ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, vorzugsweise Wasserstoff bedeuten.
- 5. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Substituent (A) Di-C₁-C₄-alkylaminomethyl, vorzugsweise Dimethylaminomethyl, Ethylmethylaminomethyl und/oder Diethylaminomethyl, vorzugsweise Dimethylaminomethyl bedeutet.
- 6. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Mannichbase ein substituiertes Phenole der Formeln (I), (IIa), (IIb) und (III), vorzugsweise eine Verbindung der Formeln (IIa) und (III) oder ein Gemisch dieser Verbindungen verwendet werden,

wobei die Reste R₁ und R₂ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

7. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass R₄ und R₅ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, vorzugsweise Methyl; n 2, 3 oder 4, vorzugsweise 3 und q Null oder 1, vorzugsweise Null bedeuten.

8. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine Verbindung der Formeln (V), (VI), (VII), (IX) und (X) oder einer Gemisch dieser Verbindungen, welche oligomere Derivate dieser Verbindungen enthält, darstellen,

wobei die endständigen Stickstoffgruppen Reste R₁ und R₂ tragen, die die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

9. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Transaminierungsreaktion soweit durchgeführt wird, dass durchschnittlich pro Molekül der Mannichbase mindestens ein Substituent mit der Verbindung der Formel (B) reagiert, so dass mindestens 10% und höchstens 100%, vorzugsweise mindestens 20% und höchstens





80%, vorzugsweise 50% bis 80%, vorzugsweise 60% bis 75% der vorhandenen Di-C₁-C₄-alkylaminomethylsubstituenten mit der Verbindung der Formel (B) reagieren.

- 17 -

- 10. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass soweit transaminiert wird, dass die Viskosität der Reaktionsmischung im Bereich von 0.1 Pa•s bis 100 Pa•s (25°C), vorzugsweise im Bereich von 1 Pa•s bis 30 Pa•s (25°C), vorzugsweise bei <10 Pa•s (25°C) liegt.
- 11. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man mittels einer Transaminierungsreaktion (a) eine substituierte phenolische Verbindung (Mannichbase), welche mindestens eine Substituenten der Formel

$$R_1(R_2)N-CH(R_3)-$$
 (A)

aufweist, mit (b) einer Verbindung der Formel

$$R_4(R_5)N-C_nH_{2n}-(NH-C_nH_{2n})_q-NH_2$$
 (B),

worin R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅, n und q die in den Ansprüchen 1 bis 8 angegebenen Bedeutungen haben, umsetzt, so dass die erhaltene Verbindung bzw. die im erhaltenen Gemisch vorliegenden Verbindungen pro Molekül durchschnittlich mindestens einen Substituenten der Formel

$$(R_4)(R_5)N-C_nH_{2n}-(NH-C_nH_{2n})_q-NH-CH(R_3)-$$

worin die Substituenten R₃, R₄, R₅, n und q die in den Ansprüchen 1 bis 8 angegebenen Bedeutung haben, aufweist bzw. aufweisen.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Transaminierungsreaktion mit einer Verbindung der Formeln (IIa), (IIb) oder (III) oder einem Gemisch dieser Verbindungen mit einer Verbindung der Formel (B), vorzugsweise mit Dimethylaminopropylamin, durchgeführt wird.



13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass man soweit transaminiert, bis durchschnittlich pro Molekül der Mannichbase mindestens ein Substituent mit der Verbindung der Formel (B) reagiert hat, so dass mindestens 10% und höchstens 10%, vorzugsweise mindestens 20% und höchstens 80%, vorzugsweise 50% bis 80%, vorzugsweise 60% bis 75% der vorhandenen Di-C₁-C₄-alkylaminomethylsubstituenten mit der Verbindung der Formel (B) reagieren.

- 18 -

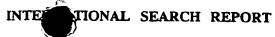
- 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man soweit transaminiert, bis die Viskosität der Reaktionsmischung im Bereich von 0.1 Pa•s bis 100 Pa•s (25°C), vorzugsweise im Bereich von 1 Pa•s bis 30 Pa•s (25°C), vorzugsweise bei <10 Pa•s (25°C) liegt.
- 15. Die gemäss einem der Ansprüche 11 bis 13 hergestellten Verbindungen bzw. Verbindungsgemische.
- 16. Verwendung der Verbindungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 15 als Beschleuniger in härtbaren Systemen, vorzugsweise in härtbaren Epoxy- und Polyurethan-Systemen.
- 17. Härtbare Systeme, vorzugsweise härtbare Epoxy- und Polyurethan-Systeme, welche eine Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 15 oder ein Gemisch solcher Verbindungen enthalten.
- 18. Ausgehärtete Produkte, welche aus einem härtbaren System gemäss Anspruch 17 erhalten wurden.

•		
3		
40		
ţ		
۲.		

International Application No PCT/EP 99/06520 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G59/62 C08G59/68 C08G18/32 C08G18/18 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. X WO 98 15588 A (SHELL INTERNATIONALE 1.8 RESEARCH MAATSCHAPPIJ) 16 April 1998 (1998-04-16) page 4, line 8 -page 13, line 16 page 24, line 9 - line 26; claims 1-4 EP 0 684 268 A (AKZO) Α 1 29 November 1995 (1995-11-29) page 3, line 3 - line 13; claim 1 Further documents are listed in the continuation of box C. X Patent family members are listed in annox. * Special categories of cited documents : T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date daimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 22 December 1999 12/01/2000 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,

Bourgonje, A

Fax: (+31-70) 340-3016



information on patent family members

International Application No PCT/EP 99/06520

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9815588	Α	16-04-1998	AU 5117898 A EP 0929591 A	
EP 684268	Α	29-11-1995	NONE	

A. KLASS	IFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 7	C08G59/62 C08G59/68 C08G18/	32 C08G18/18	
		-	
Nach der In	iternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla	assifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE	and the control	
Recherchie	nter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymb	ole)	
IPK 7	C08G	•	
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	oweit diese unter die recherchienen Gebiete	fallen
	- -		· NAME ·
Während de	er internationalen Hecherche konsultierte elektronische Datenbank (N	Name der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegriffe)
!			
2 4 6 4 5	POPULATION AND POPULATION AND ADDRESS OF THE POPULATION AND ADDRES		
	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategore*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 15588 A (SHELL INTERNATIONA	ALE	1,8
	RESEARCH MAATSCHAPPIJ)		
	16. April 1998 (1998-04-16) Seite 4, Zeile 8 -Seite 13, Zeile	, 1£	
	Seite 4, Zeile 8 -Seite 13, Zeile Seite 24, Zeile 9 - Zeile 26; Ans		
	1-4	sprache	
			
Α	EP 0 684 268 A (AKZO)		1
	29. November 1995 (1995-11-29)		_
	Seite 3, Zeile 3 - Zeile 13; Ansp	oruch 1	
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Annang Patentfamilie	
	·	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem	internationalen Anmeldedatum
"A" Veröffer	ntlichung, die den allgemeinen Stand, der Technik definiert, icht als besonders bedeutsam anzusehen ist	oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur	worden ist und mit der
"E" älteres i	Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen	Erfindung zugrundeliegenden Prinzips Theorie angegeben ist	oder der ihr zugrundeliegenden
	dedatum veröffentlicht worden ist ntlichung, die geetgnet ist, elnen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeu	tung; die beanspruchte Erfindung
o o boins	on the language and the distriction of the second of the s	kann allein aufgrund dieser Veröffentlic erfinderischer Tätigkeit beruhend betra	
	on im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden er die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeu kann nicht als auf erfinderischer T\u00e4tigk.	tung; die beanspruchte Erfindung eit beruhend betrachtet
	ntlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,	werden, wenn die Verölfentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategorie in	einer oder mehreren anderen
eine Be "P" Veröffer	enutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht htlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach	diese Verbindung für einen Fachmann	naheliegend ist
		*&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben	
Datum des A	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Red	cherchenberichts
25	2. Dezember 1999	12/01/2000	
	L. Dezember 1999	12/01/2000	
Name und P	ostanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk		
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 spo nl,	Rourgonie A	

1



Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentiamilie gehören

PCT/EP 99/06520

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
WO	9815588	Α	16-04-1998	AU 5117898 A EP 0929591 A	05-05-1998 21-07-1999
ΕP	684268	Α	29-11-1995	KEINE	

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentiamilie)(Juli 1992)